

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-010962

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl. C08G 59/32
 C08G 59/62
 C08J 5/24
 C08L 63/00
 // C08L 63:00

(21)Application number : 05-155289

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 25.06.1993

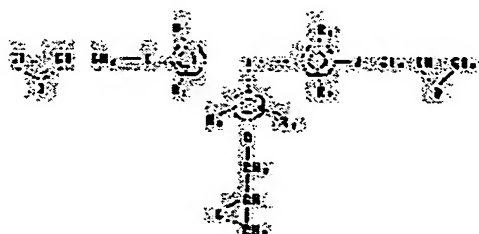
(72)Inventor : YOSHIOKA SHINGO
 ISHIDA TAKEHIRO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG PRODUCED FROM THIS EPOXY RESIN COMPOSITION, AND INSULATED SUBSTRATE PRODUCED FROM THIS PREPREG

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an insulated substrate by thermally curing a prepreg which is obtained by impregnating a base material with an epoxy resin composition mainly comprising an epoxy resin component, a polyepoxy resin, a curative represented by a specific formula, and a flame retardant.

CONSTITUTION: An epoxy resin composition containing a triepoxy resin having methine linkages and 20-40wt.% alkyl groups attached to benzene rings [e.g. an epoxy resin of formula I (wherein R1 is t-butyl; and R2 is methyl)] is mixed with a curative of formula II (wherein R is H or methyl; (m) is 0 or 1; and (n) is 2-4) or formula III (wherein (b) is 0-5), a flame retardant (e.g. tribromophenylmaleimide), and a catalyst (e.g. a tertiary amine) and then with a solvent (e.g. propylene glycol monomethyl ether) to give an epoxy resin composition having an alkyl group content of 7-25wt.% based on the solid content of the composition. The composition is impregnated into a base material (e.g. a glass fabric) to give a prepreg with a resin content of 45-60wt.% which is thermally cured to give an insulated substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.03.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-10962

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/32	NH Q			
59/62	N J F			
C 0 8 J 5/24	C F C	7310-4F		
C 0 8 L 63/00	N L B			
// C 0 8 L 63:00				

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-155289	(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成5年(1993)6月25日	(72)発明者	吉岡 愼悟 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	石田 武弘 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 佐藤 成示 (外1名)

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグを用いた絶縁基板

レグ、及びプリ

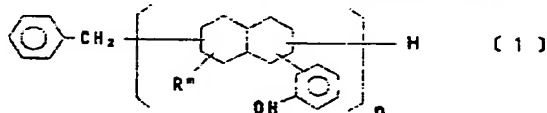
(57)【要約】

【目的】 誘電率及び誘電正接の良好なエポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグ、及びこのプリプレグを用いた絶縁基板を提供する。

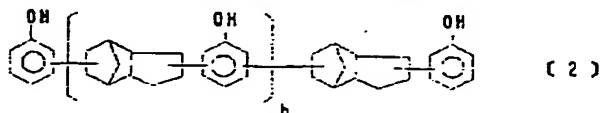
【構成】 エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂として、メチン結合を有し、ベンゼン環にアルキル置換基を有し、このアルキル置換基が分子中で20～40wt%

の3官能エポキシ樹脂を含み、硬化剤として、下式

〔1〕又は〔2〕で表される化合物いずれかを成分として含み、且つ、上記アルキル置換基の含有量が、エポキシ樹脂、硬化剤の反応生成物を主成分とする固形分に対し、7～25wt%である。このエポキシ樹脂組成物を用い、プリプレグを作製し、このプリプレグを用い、絶縁基板を作製する。



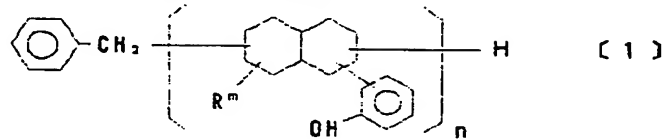
(式中、R = メタン又は水素、m = 0又は1、n = 2～4を示す。)



【特許請求の範囲】

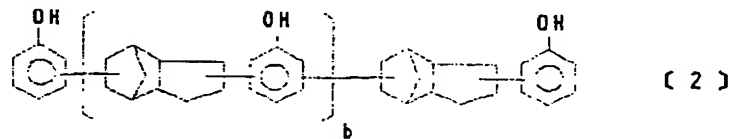
【請求項1】①エポキシ樹脂として、メチン結合を有し、ベンゼン環にアルキル置換基を有し、このアルキル置換基が分子中で20～40wt%の3官能エポキシ樹脂を含み、

②硬化剤として、下式〔1〕、又は、下式〔2〕で表さ



〔式中、R = メタン又は水素、m = 0又は1、n = 2～4を示す。〕

【化2】



〔式中、b = 0～5を示す。〕

【請求項2】①上記エポキシ樹脂組成物の難燃剤が、トリブロモフェニルマレイミドであることを特徴とする請求項1のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】①請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物を用い、このエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、半硬化した状態にあることを特徴とするプリプレグ。

【請求項4】①上記基材として、重量が35～110g/m²のガラス布を用い、且つ、上記エポキシ樹脂組成物の含有量が45～60wt%の範囲であることを特徴とする請求項3のプリプレグ。

【請求項5】①請求項3又は4記載のプリプレグを用い、このプリプレグを加熱し、エポキシ樹脂が完全に硬化した状態にあることを特徴とする絶縁基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグ、及び、このプリプレグを用いた絶縁基板に関し、この絶縁基板はコンピュータ、電話交換機等に有用なものである。

【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクスの急速な発展に伴って、電話交換機等に用いられるプリント配線板に用

れる化合物いずれかを成分として含み、且つ、

③上記アルキル置換基の含有量が、エポキシ樹脂、硬化剤の反応生成物を主成分とする固形分に対し、7～25wt%であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【化1】

いられる絶縁基板において、低誘電率、及び低誘電正接の要求が高まっている。エポキシ樹脂を材料とする絶縁基板においても、例外ではなく、誘電率及び誘電正接のさらなる低下が求められている。

【0003】

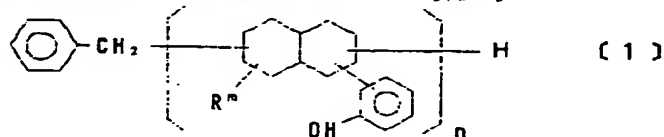
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事実に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、誘電率及び誘電正接の良好なエポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグ、及びこのプリプレグを用いた絶縁基板を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のエポキシ樹脂組成物は、①エポキシ樹脂として、メチン結合を有し、ベンゼン環にアルキル置換基を有し、このアルキル置換基が分子中で20～40wt%の3官能エポキシ樹脂を含み、②硬化剤として、下式〔1〕、又は、下式〔2〕で表される化合物いずれかを成分として含み、且つ、③上記アルキル置換基の含有量が、エポキシ樹脂、硬化剤の反応生成物を主成分とする固形分に対し、7～25wt%であることを特徴とする。

【0005】

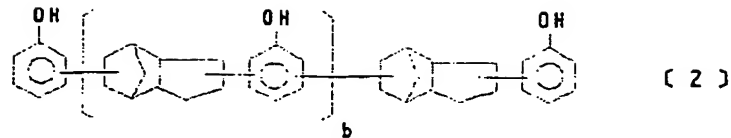
【化3】



〔式中、R = メタン又は水素、m = 0又は1、n = 2～4を示す。〕

【0006】

【化4】



〔式中、 $b = 0 \sim 5$ を示す。〕

【0007】本発明のプリプレグは、請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物を用い、このエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、半硬化した状態にあることを特徴とする。

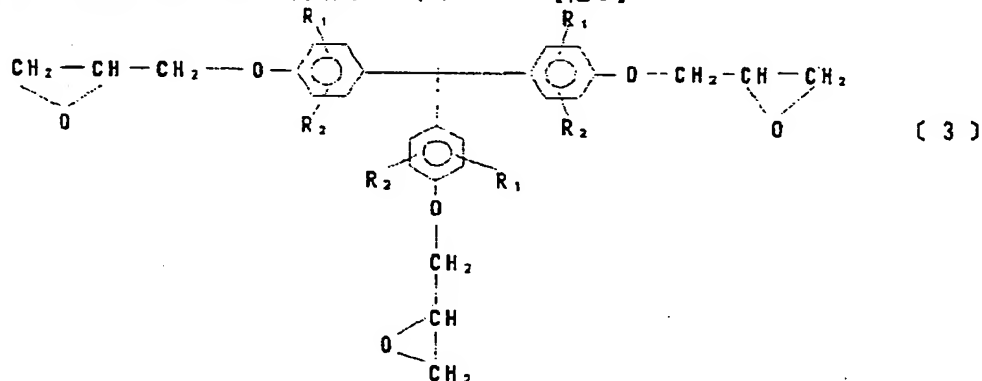
【0008】本発明の絶縁基板は、請求項3又は4記載のプリプレグを用い、このプリプレグを加熱し、エポキシ樹脂が完全に硬化した状態にあることを特徴とする。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物を構成するエポキシ樹脂として、メ

チン結合を有し、ベンゼン環にアルキル置換基を有する3官能エポキシ樹脂を含有する。上記3官能エポキシ樹脂分子中で、上記アルキル置換基の含有量は20～40wt%の範囲に制限される。上記アルキル置換基の存在により、このエポキシ樹脂が硬化した硬化物の誘電率が低くなる。この3官能エポキシ樹脂としては、例えば下記構造式〔3〕で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。

【0010】

〔化5〕



〔式中、 R_1 はターシャルブチル基、 R_2 はメチル基を示す。〕

【0011】本発明のエポキシ樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂としては、上述の3官能エポキシ樹脂と共に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、難燃性の高いブrom化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブrom化ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂等を1種又はそれ以上併用してもよい。

【0012】本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、難燃剤として、例えば、トリプロモフェニルマレイミド等の難燃剤を用いてもよい。このトリプロモフェニルマレイミドを用いると得られる絶縁基板の誘電率が低下するので好ましい。

【0013】本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤として、前記〔1〕、又は、前記〔2〕で表される化合物いずれかを成分を含有する。上記化合物を用いると、エポキシ樹脂組成物の硬化物の誘電率を低下することができる。なお、硬化剤としては、上述の化合物と共に、ジシアンジアミド等を併用してもよい。

【0014】上記アルキル置換基の含有量は、上記エポキシ樹脂、硬化剤の反応生成物を主成分とする固形分に対し、7～25wt%の範囲に制限される。上記反応生成物を主成分とする固形分としては、エポキシ樹脂、硬化剤、難燃剤が挙げられる。上記アルキル置換基の含有

量が、7wt%未満であると、得られる絶縁基板の誘電率が劣る。

【0015】本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、ベンジルジメチルアミンのような第3級アミン、2エチル4メチルイミダゾール(2E4MZ)のようなイミダゾール類等の触媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶媒が用いられる。

【0016】上述の材料を混合して、本発明のエポキシ樹脂組成物が得られる。本発明のプリプレグは、上記エポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、半硬化して得られる。上記基材としては、特に限定するものではないが、ガラス繊維などの無機材料の方が耐熱性に優れて好ましい。上記基材に含浸する含浸量も限定はしないが、特に、重量が35～110g/m²のガラス布を用い、且つ、上記エポキシ樹脂組成物の含有量が45～60wt%であると、得られる絶縁基板の寸法変化が小さいので好ましい。

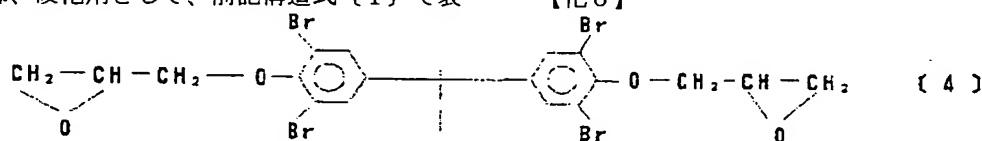
【0017】上記プリプレグを加熱し、エポキシ樹脂を完全に硬化させると、本発明の絶縁基板が得られる。

【0018】

【実施例】

実施例1

エポキシ樹脂として、前記構造式〔3〕で表されるメチン結合を有し、ベンゼン環にアルキル置換基を有する3官能エポキシ樹脂（住友化学株式会社製LDX4127、この3官能エポキシ樹脂分子中でアルキル置換基の含有量は32wt%）を500重量部（以下部と記す）、下記構造式〔4〕で表されるブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成株式会社製YDB-400）を50部、硬化剤として、前記構造式〔1〕で表

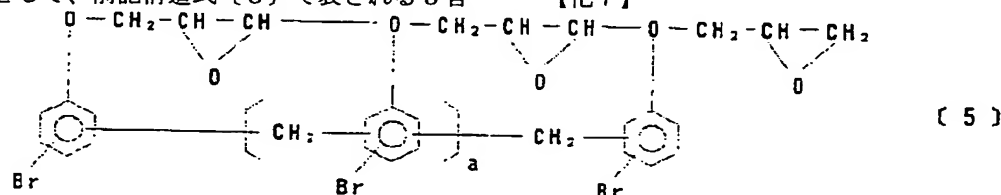


【0020】基材として、重量が47.5g/m²のガラス布（旭シュエーベル株式会社製工業用ガラスクロス）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物を含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグを得た。このプリプレグのエポキシ樹脂組成物の含有量は58wt%であった。

【0021】次に上記プリプレグ1枚を用い、温度170℃、圧力30kg/cm²で90分、加熱加圧して、樹脂を完全に硬化させ、厚さ0.07mmの絶縁基板を得た。

【0022】実施例2

エポキシ樹脂として、前記構造式〔3〕で表される3官



〔式中、a = 1以上を示す。〕

【0024】基材として、重量が102g/m²のガラス布（旭シュエーベル株式会社製工業用ガラスクロス）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物を含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグを得た。このプリプレグのエポキシ樹脂組成物の含有量は50wt%であった。次に実施例1と同様に加熱加圧して、厚さ0.11mmの絶縁基板を得た。

【0025】実施例3

エポキシ樹脂として、前記構造式〔3〕で表される3官能エポキシ樹脂（住友化学株式会社製LDX4127）、難燃剤として、下記構造式〔6〕で表されるトリブロモフェニルマレイミド（三井東圧化学株式会社製TB-PMI）、硬化剤として、前記構造式〔1〕で表される化合物（日石化学株式会社製、PP-700-300）、触媒として2E4MZ、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを用い、表1の配合で混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂、硬化剤、及び難燃剤の総重量に対する上記アルキル置換基の

含有量は16.8wt%であった。

【0019】

【化6】

能エポキシ樹脂（住友化学株式会社製LDX4127）、下記構造式〔5〕で表されるブロム化ノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製ブレン）、硬化剤として、前記構造式〔1〕で表される化合物（日石化学株式会社製、PP-700-300）、触媒として2E4MZ、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを用い、表1の配合で混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂、及び硬化剤の総重量に対する上記アルキル置換基の含有量は16.8wt%であった。

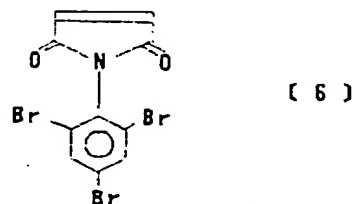
【0023】

【化7】

含有量は17.2wt%であった。

【0026】

【化8】



【0027】基材として、重量が106g/m²のガラス布（旭シュエーベル株式会社製工業用ガラスクロス）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物を含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグを得た。このプリプレグのエポキシ樹脂組成物の含有量は47wt%であった。次に実施例1と同様に加熱加圧して、厚さ0.12mmの絶縁基板を得た。

【0028】実施例4

エポキシ樹脂として、前記構造式〔3〕で表される3官

能エポキシ樹脂（住友化学株式会社製LDX4127）、前記構造式〔4〕で表されるブROM化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成株式会社製YDB-400）、硬化剤として、前記構造式〔2〕で表される化合物（日石化学株式会社製、DPP-600-3H）、触媒として2E4MZ、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを用い、表1の配合で混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂、及び硬化剤の総重量に対する上記アルキル置換基の含有量は12.8wt%であった。

【0029】基材として、重量が47.5g/m²のガラス布（旭シュエーベル株式会社製工業用ガラスクロス）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物を含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグを得た。このプリプレグのエポキシ樹脂組成物の含有量は58wt%であった。次に実施例1と同様に加熱加圧して、厚さ0.07mmの絶縁基板を得た。

【0030】実施例5～7
エポキシ樹脂として、前記構造式〔3〕で表される3官能エポキシ樹脂（住友化学株式会社製ESX221、この3官能エポキシ樹脂分子中のアルキル置換基の含有量32wt%）を用いた。ブROM化エポキシ樹脂、難燃剤、硬化剤、触媒、溶媒は実施例1～4と同様の材料を用い、表1又は2の配合で混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。アルキル置換基の含有量は表1又は2に示すと

おりであった。

【0031】実施例2と同様の基材を用い、実施例2と同様の含有量のプリプレグを得た。次に実施例1と同様に加熱加圧して絶縁基板を得た。

【0032】実施例8～9

エポキシ樹脂として、前記構造式〔3〕で表される3官能エポキシ樹脂（住友化学株式会社製LDX4127）を用いた。ブROM化エポキシ樹脂、難燃剤、硬化剤、触媒、溶媒は実施例1～4と同様の材料を用い、表2の配合で混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。アルキル置換基の含有量は表2に示すとおりであった。

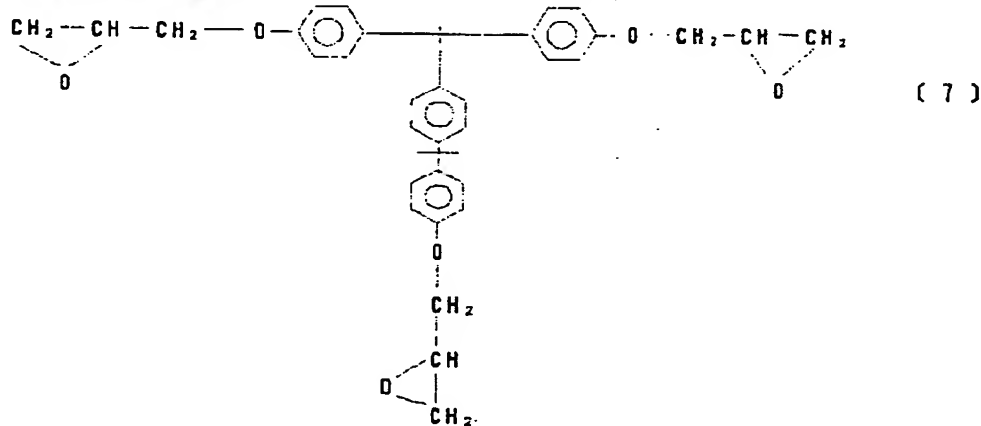
【0033】表2に示す重量の基材を用い、表2に示す条件のプリプレグを得た。次に実施例1と同様に加熱加圧して絶縁基板を得た。

【0034】比較例1～7

エポキシ樹脂として、下記構造式〔7〕で表される3官能エポキシ樹脂（三井石化株式会社製VG-3101）、又は下記構造式〔8〕で表される3官能エポキシ樹脂（ダウケミカル株式会社製タクティクス742、この3官能エポキシ樹脂分子中のアルキル置換基の含有量6.7wt%）を用いた。ブROM化エポキシ樹脂、難燃剤、硬化剤、触媒、溶媒の材料、及び配合は表3の条件で混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。

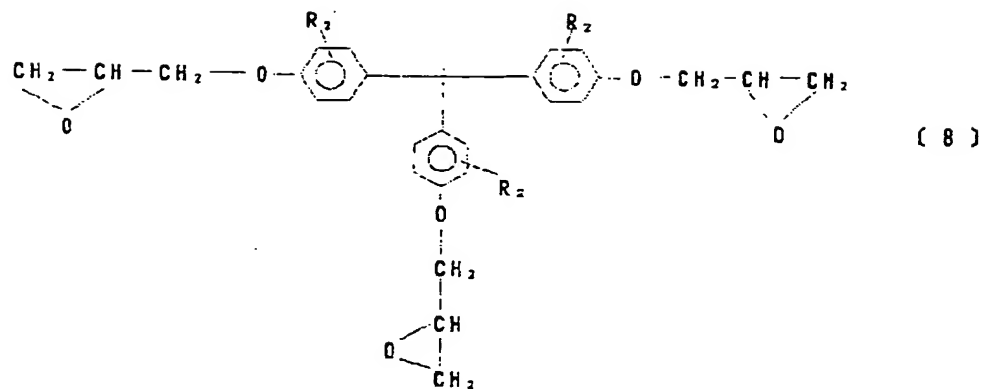
【0035】

【化9】



【0036】

【化10】



〔式中、R₂ はメチル基を示す。〕

【0037】表3に示す重量の基材を用い、表3に示す条件のプリプレグを得た。次に実施例1と同様に加熱加圧して絶縁基板を得た。

【0038】

【表1】

(製品配合単位：重量部)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
[3] 式 エシ ポ樹 キ脂	L D X 4 1 2 7	5 0 0	5 0 0	5 0 0	5 0 0	--
	E S X 2 2 1	--	--	--	--	3 0 0
難燃 エポキシ 樹脂	Y D B - 4 0 0	5 0	--	--	5 0	5 0
	ブレン	--	5 0	--	--	--
難燃 剤	トリプロフェニルマレイミド	--	--	3 0	--	--
硬 化 剤	PP-700-300	4 0 0	4 0 0	4 0 0	--	4 0 0
	DPP-600-3H	--	--	--	3 5 0	--
触媒	2 E 4 M Z	3	3	3	3	3
溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテル	3 5 0	3 5 0	3 5 0	3 5 0	3 5 0
ア換 ル基 キ含 ル有 置量	該当エポキシ樹 脂に対し(wt%)	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2
	該当エポキシ組成物 材料に対し(wt%)	1 6 . 8	1 6 . 8	1 7 . 2	1 7 . 8	1 2 . 8
ブ リ ブ条 レ件 グ	ガラス基材重量 (g/m ²)	4 7 . 5	1 0 2	1 0 6	4 7 . 5	1 0 2
	樹脂含有量 (wt%)	5 8	5 0	4 7	5 8	5 0

【0039】

【表2】

(薬品配合単位：重量部)

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
[3] 式 エシ ポ樹 キ脂	L D X 4 1 2 7	--	--	4 5 0	4 5 0
	E S X 2 2 1	3 0 0	3 0 0	--	--
難燃 エポキシ 樹脂	Y D B - 4 0 0	--	--	5 0	5 0
	ブレン	5 0	--	--	--
難燃 剤	トリフェニルメチル	--	3 0	--	--
硬 化 剤	PP-700-300	4 0 0	4 0 0	4 0 0	4 0 0
	DPP-600-3H	--	--	--	--
触媒	2 E 4 M Z	3	3	3	3
溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテル	3 5 0	3 5 0	3 5 0	3 5 0
ア換 ル基 キ含 ル有 置量	該当エポキシ樹脂 に対し(wt%)	3 2	3 2	3 2	3 2
	該当エポキシ組成物 材料に対し(wt%)	1 2 . 8	1 3 . 2	1 6 . 2	1 6 . 0
ブ リ ア条 件 ゲ	ガラス基材重量 (g/m ²)	1 0 2	1 0 2	3 4 . 2	1 2 1
	樹脂含有量 (wt%)	5 0	5 0	6 3	4 3

【0040】

【表3】

(薬品配合単位：重量部)

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
エ キ シ 樹 脂	VG-3101	550	550	550	550	--	--	--
	タフテックス 742	--	--	--	--	450	450	450
難燃 エポキシ 樹脂	YDB-400	50	--	--	50	50	--	--
	ブレン	--	50	--	--	--	50	--
難燃 剤	トリガモフェニルメチル	--	--	30	--	--	--	30
硬 化 剤	PP-700-300	400	400	--	--	400	400	--
	DPP-600-3M	--	--	350	--	--	--	350
	ジシアジメチル	--	--	--	50	--	--	--
触媒	2E4MZ	3	3	3	3	3	3	3
溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテル	350	350	350	350	350	350	350
ア換 基 含 有 量	該当エポキシ樹 脂に対し(wt%)	--	--	--	--	6.7	6.7	6.7
	該当硬化組成物 材料に対し(wt%)	--	--	--	--	3.3	3.3	3.6
ブ リ ブ レ グ	ガラス基材重量 (g/m ²)	47.5	102	106	47.5	102	102	102
	樹脂含有量 (wt%)	58	51	49	58	50	52	52

【0041】得た実施例1～9、及び比較例1～7の絶縁基板の誘電率、誘電正接、寸法変化を評価した。

【0042】誘電率は、JIS-C6481に基づいて、比誘電率を測定した。誘電正接もJIS-C6481に基づいて測定した。

【0043】寸法変化は寸法収縮率とZ軸膨張率を測定した。寸法収縮率は、250×250mmに切断した上記絶縁基板のタテ方向の所定位置a-a間の寸法を測定

し、これを初期値とする。次にこの絶縁基板に、同一のプリプレグを上下に2枚重ね温度170℃、圧力40kg/cm²で30分、加熱加圧した後に、a-a間の寸法を測定して、寸法収縮率を求めた。Z軸膨張率は、デュポン株式会社製TMA測定機を用い、JIS-C6481のTMA測定法に基づいて測定した。

【0044】

【表4】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
比誘電率	3.6	3.7	3.9	3.6	3.7
誘電正接	0.008	0.009	0.006	0.008	0.008
寸法収縮率 %	0.007	0.005	0.004	0.007	0.005
Z軸膨張率 ppm	80	75	75	80	75
	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	
比誘電率	3.7	3.7	3.5	4.0	
誘電正接	0.009	0.006	0.008	0.008	
寸法収縮率 %	0.005	0.005	0.150	0.003	
Z軸膨張率 ppm	75	75	90	70	

【0045】

【表5】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
比誘電率	4.4	4.6	4.7	4.4
誘電正接	0.018	0.018	0.013	0.018
寸法収縮率 %	0.007	0.005	0.004	0.007
Z軸膨張率 ppm	80	75	75	80
	比較例 5	比較例 6	比較例 7	
比誘電率	4.6	4.5	4.5	
誘電正接	0.018	0.018	0.013	
寸法収縮率 %	0.005	0.005	0.005	
Z軸膨張率 ppm	75	75	75	

【0046】結果は表4、及び表5の通り、実施例はいずれも比較例に比べ比誘電率、誘電正接とも良好であった。実施例8及び9は、比誘電率、誘電正接とも良好であったが、エポキシ樹脂組成物の含有量が45～60wt%の範囲でないため、寸法変化が大きかった。

【0047】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物を用いると、誘電率、誘電正接の良好なプリプレグ、及び絶縁基板を得ることができる。本発明で得られる絶縁基板を用いると、電話交換機等の情報機器の分野で有用な、誘電

率、誘電正接の低下したプリント配線板が得られる。